

**BEST AVAILABLE COPY**JUL. 17. 2006 4:41PM  
Searching PAU

CBL&amp;H 202 293 6229

NO. 4581/1 P. 6/22

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 06-073311  
(43)Date of publication of application : 15.03.1994

---

(51)Int.Cl. C09D 5/00  
C09D 5/02

---

(21)Application number : 04-248899 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1992 (72)Inventor : WATABE YASUHISA  
HIRAHARU AKIO  
SASAGAWA YASUHIKO  
YONEKAWA YOSHIAKI

---

**(54) BAKING CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a coating composition capable of forming a coating film which has excellent chipping resistance even when it is thin and can form a thick lightweight coating film which does not blister when baked at high temperature and is excellent in smoothness.

**CONSTITUTION:** This coating composition comprises 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) emulsion of a water-dispersible polymer of a glass transition temperature (Tg) of 30° C or below, and 10-400 pts.wt. mixture of 30-99wt.% powdery filler of a mean particle diameter of 3-100μm and 70-1wt.% hollow filler of a mean particle diameter of 1-300μm.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3189415

[Date of registration] 18.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the \*\*\*\* (bulking agent A) 30-99 % of the weight whose mean particle diameter is 3-100 micrometers to the 100 weight sections in solid content conversion about the water-dispersion polymer emulsion whose glass transition temperature (Tg) of a polymer is +30 degrees C or less, and the shape of hollow with a mean particle diameter of 1-300 micrometers — the chipping-proof [ printing type ] coating constituent which comes to contain the bulking agent 10 which consists of (bulking agent B) 70-1 % of the weight – the 400 weight sections.

---

[Translation done.]

## \*NOTICE\* ♦

JPO and JNPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ~~These~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] After this invention is further applied to a detail on the front face of a metal plastics about a chipping-proof [printing type] coating constituent, printing description is carried out under an elevated temperature, and it forms the covering film, and relates to the chipping-proof [printing type] coating constituent which protects said front face from a chipping effectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, in the front face of the gas tank carried in an automobile, in order to prevent generating of rust, plating processing of a lead-tin alloy is performed. However, the front face plating processing was carried out [the front face] by the impact of the pebbles eliminated during transit of an automobile may receive damage (chipping). Generating of a chipping will corrode a gas tank with the rust generated from the damage part. [0003] Protecting a front face as a means to prevent such a chipping, with the covering film which has chipping-proof nature is known. As covering film which has chipping-proof nature, the coating constituent, with which it comes to blend ~~some~~ bulking agents, such as talc and a calcium carbonate, with water dispersion acrylic resin (binder resin), for example is applied by an airless spray etc., and the covering film formed by carrying out baking finish at 80-120 degrees C is proposed (refer to JP,59-187469 A).

[0004] Moreover, as a technique which uses a hollow-like bulking agent, the example (JP,60-57878 A) which uses a hollow-like thing is proposed as a bulking agent in the example (JP,55-55261 A) which uses a hollow-like bulking agent, a rubber-modified asphalt emulsion, and the rubber-modified asphalt emulsion of the sound isolation and the vibration-dissipating approach which applies a sealant constituent as a bulking agent component in the printing mold sound absorption paint which consists of a rubber component and a bulking agent component.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the conventional chipping-proof coating constituent, it has the following problems.

← In the covering film formed from the conventional chipping-proof coating constituent, in order to make good chipping-proof nature discover, the thickness must be thickened with about 300-800 micrometers. In such a case, it is necessary to apply a lot of coating constituents over multiple times, and is not desirable from the field of cost including workability.

→ Raising the reinforcement of the covering film formed is also considered by increasing the quantity of the binder resin in a coating constituent as a means which raises chipping-proof nature (the quantity of a ~~some~~ bulking agent being decreased). However, on the covering film formed with such a coating constituent, it is easy to generate bulging. This is because the rate of the binder resin in a coating constituent is high, so the membrane formation rate  $R_{UV}$  or surface rate of drying in the case of printing description becomes quick too much and the generated steam cannot finish falling out to the exterior. Therefore, since the means which increases the quantity of binder resin (the quantity of a ~~some~~ bulking agent is decreased) causes the problem of generating bulging in the covering film, it is not suitable as a means for raising

[http://www4.jpid.nipip.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.jpid.nipip.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2006/07/11

JP,06-073311,A [DETAILED DESCRIPTION]

3/13 ←→

monomer, the aromatic series vinyl monomer, and the ethylene nature partial saturation solid monomer below is mentioned. Moreover, monomers other than a conjugated diene monomer, an aromatic series vinyl monomer, and an ethylene partial saturation acid monomer correspond among the monomers which showed other copolymeric monomers below. As the desirable copolymer monomer of either, they are a methyl acrylate (meta) and/or a vinylcyanide monomer.

[0014] If the conjugated diene ( $\alpha,\beta$ ) polymer latex obtained by carrying out the polymerization of the monomer which consists of the above-mentioned monomer component and its presentation rate is used, since the chipping-proof [printing type] coating constituent which was excellent in mixed dispersibility with a bulking agent, and was excellent in the purpose of this invention much more will be obtained, it is desirable.

[0015] On the other hand, the desirable monomer component and its desirable presentation rate of an acrylic ester (meta) ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion are copolymeric monomer = 10-100 besides acrylic ester (meta) // DD = 0 % of the weight. The monomer which showed the (meta) acrylic ester below is mentioned. Moreover, monomers other than an acrylic ester (meta) monomer and a conjugated diene monomer correspond among the monomers which showed other copolymeric monomers below. As other copolymeric monomers, they are an aromatic series vinyl monomer and/or a vinylcyanide monomer preferably.

[0016] (meta) Still more desirable monomer component and its presentation rate of an acrylic ester ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion are copolymeric monomer = 50-99 besides acrylic ester (meta) monomer // aromatic series vinyl monomer // 50 / D - 49.5 % of the weight. [1-00] (meta) The monomer which showed the acrylic ester monomer and the aromatic series vinyl monomer below is mentioned. Moreover, monomers other than an acrylic ester (meta) monomer and an aromatic series vinyl monomer correspond among the monomers other copolymeric monomers were indicated to be below. As other copolymeric monomers, they are an ethylene nature partial saturation acid monomer and/or a vinylcyanide monomer preferably.

[0017] (meta) Especially the desirable monomer component and its desirable presentation rate of an acrylic ester ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion are copolymeric monomer = 50-59 besides acrylic ester (meta) monomer // aromatic series vinyl monomer // ethylene nature partial saturation acid monomer // 43.9 / 15 / 0 - 49 % of the weight. [0.5-49.5] (0.1-15) (meta) The monomer which showed the acrylic ester monomer, the aromatic series vinyl monomer, and the ethylene nature partial saturation acid monomer below is mentioned. As other copolymeric materials, monomers other than a conjugated diene monomer, an aromatic series vinyl monomer, and an ethylene nature partial saturation acid monomer correspond among the monomers shown below.

Moreover, as other copolymeric monomers, they are ethylene nature unsaturated-carboxylic acid-hydroxyl ester hydroxyl ester and/or a vinylcyanide monomer preferably.

[0018] If the acrylic ester ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion obtained by carrying out the polymerization of the monomer of the presentation rate to the above-mentioned monomer component (meta) is used, the chipping-proof [printing type] coating constituent which was excellent in mixed dispersibility with a bulking agent, and was excellent in the purpose of this invention much more will be obtained.

[0019] As a monomer used for said water-dispersion polymer emulsion A conjugated diene monomer, an aromatic series vinyl monomer, an acrylic ester monomer, A methacrylic ester monomer, a vinylcyanide monomer, an ethylene nature unsaturated-carboxylic acid-hydroxyl ester monomer, An ethylene nature unsaturated-carboxylic acid monomer, an ethylene nature unsaturated alcohol monomer and those ester monomer, an ethylene nature partial saturation ether monomer, an ethylene nature partial saturation amine monomer, an ethylene nature partial esterification monomer, a Halogenation vinyl monomer, etc. are mentioned.

[0020] As an example of a conjugated diene monomer, 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 2-nonen-1,3-butadiene, 2-chloro-1,3-butadiene, 1,2-vinylidene-1,3-butadiene, 2,3-dieno-1,3-butadiene, 2-cyano-1,3-butadiene, permethacrylate straight chain conjugated pentadiene, a straight chain side-chain conjugation

JP,06-073311,A [DETAILED DESCRIPTION]

chipping-proof nature.

[0020] It is more desirable to make thickness thin on the other hand, also in order to generate, so that the thickness is thick, and for bulging in the covering film to be that of ~~more~~, therefore to prevent generating of bulging. However, since chipping-proof nature is made to full, it is not desirable to make thickness thin. Moreover, in a melted soldering part etc., bulging may occur on the covering film with which thickness was inevitably formed in this soldering part by becoming thick.

[0020] Moreover, although expansion of the spreading area of a chipping-proof coating and the increment in the covering film are made into commercial-scale needs for extension of the life of car, and improvement in a rust-proof demand level, this cure rebounds upon car weight increase immediately, and has the problem of moving against energy saving by the car performance=traveling ability, and the formation of car lightweight.

[0020] This invention was made against the background of the technical problem of said conventional technique, and the 1st purpose is in offering the chipping-proof [printing type] coating constituent which can form the covering film which was excellent in chipping-proof nature, even if thickness is thin. Moreover, even if it applies the 2nd purpose of this invention by thick thickness and it performs printing description under an elevated temperature, bulging does not occur but it is to offer the chipping-proof [printing type] coating constituent which is excellent in smooth nature and can form the lightweight covering film.

[0020]

[Means for Solving the Problem] the ~~more~~ (bulking agent) 10-99 % of the weight whose mean particle diameter is 0-100 micrometers to the 100 weight sections in solid content conversion about the water-dispersion polymer emulsion where glass transition temperature (Tg) of a polymer of this invention is -30 degrees C or less, and the shape of hollow with a mean particle diameter of 1-300 micrometers - the chipping-proof [printing type] coating constituent which comes to contain the bulking agent 10 which consists of (bulking agent) B) 70-1 % of the weight - the 400 weight sections is offered.

[0020] The water-dispersion polymer emulsion used for this invention will not be restricted especially if  $T_g$  of the polymer which constitutes this emulsion is less than [+30 degrees C]. As a water-dispersion polymer emulsion, a denaturation latex or a denaturation emulsion etc. which introduced the functional group, for example, a carbonyl group, the enole group, the hydroxyl group, the epoxy group, etc., into a conjugated diene ( $\alpha,\beta$ ) polymer latex, natural rubber latex, an acrylic ester (meta) ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion, a vinyl chloride-chloride ( $\alpha,\beta$ ) polymer latex, a vinyl chloride ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion, a vinyl acetate ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion, a polyisobutylene system emulsion, polymer system emulsions, these latexes, or an emulsion can be mentioned, for example. As a desirable water-dispersion polymer emulsion, they are a conjugated diene ( $\alpha,\beta$ ) polymer latex and (meta) an acrylic ester ( $\alpha,\beta$ ) polymer emulsion. The abovementioned water-dispersion polymer emulsion is independent one sort, or can be mixed and used by two or more sorts.

[0021] As the above-mentioned conjugated diene ( $\alpha,\beta$ ) polymer, a styrene-butadiene copolymer latex, a methyl methacrylate-butadiene copolymer latex, an acrylonitrile-butadiene copolymer latex, a chloroprene latex, a polybutadiene latex, etc. are specifically mentioned.

[0021] The desirable monomer component and its desirable presentation rate of a conjugated diene ( $\alpha,\beta$ ) polymer latex are copolymeric monomer = 25-70 besides conjugated diene monomer / aromatic series vinyl monomer // 75 / D - 65 % of the weight. [10-75] Here the monomer which showed the conjugated diene monomer and the aromatic series vinyl monomer below is mentioned. Moreover, monomers other than a conjugated diene monomer and an aromatic series vinyl monomer correspond among the monomers other copolymeric monomers are indicated to be below. This desirable copolymer monomer of either is at least one sort chosen from an acrylic acid (meta), a vinylcyclopropane, and acrylic ester (meta).

[0021] Still more desirable monomer component and its presentation rate of a conjugated diene ( $\alpha,\beta$ ) polymer latex are copolymeric monomer = 25-70 besides conjugated diene monomer / aromatic series vinyl monomer // ethylene nature partial saturation solid monomer // 24.9 / S / 0 - 64.9 % of the weight. [10-74.9] [0.1-5] The monomer which showed this conjugated diene

[http://www4.jpid.nipip.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.jpid.nipip.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2006/07/11

JP,06-073311,A [DETAILED DESCRIPTION]

4/13 ←→

hexadecane, etc. are mentioned. Preferably, it is 1,3-butadiene.

[0022] As an example of an aromatic series vinyl monomer, alpha-methyl-styrene, alpha-methyl styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, p-chloro styrene, styrene sulfonate-solid sodium, styrene-vinyl neophthalate, and 1-N-Butyl naphthalene-4-sulfonate-solid sodium, 2-vinyl furane, 2-vinyl pyrrole,  $\gamma$ -vinylphthalide, etc. are mentioned. Preferably, they are styrene, alpha-methyl styrene, and  $\alpha$ -methyl styrene.

[0022] As an example of an acrylic ester monomer, a methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl-acid-methyl, iso-butyl acrylate, acrylacid-methyl, acrylic-acid hexyl, acrylic-acid heptyl, 2-ethylhexyl acrylate, vinyl-acid methyl, acrylic-acid isomethyl, acrylic-acid DESHIRU, acrylic-acid undecyl, acrylacid-dodecyl, acrylacid-odd n-methyl, acrylic-acid lauryl, acrylic-acid benzyl, acrylic-acid cyclohexyl, etc. can be illustrated. The acrylic-acid allyl ester which has the allyl group of carbon numbers 4-12 is acetyl acrylate, acrylco-acid n-butyl, and acrylco-acid isomethyl desirable still more, preferably among these, and it is acrylic-acid n-butyl especially preferably.

[0023] As an example of a methacrylic ester monomer A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, Methacrylic-acid isobutyl, methacrylic-acid pentyl, methacrylic-acid hexyl, Methacrylic-acid heptyl, 2-ethylhexyl methacrylate, methacrylic-acid octyl, Methacrylic-acid n-methyl, methacrylic-acid isomethyl, methacrylic-acid DESHIRU, Methacrylic-acid undecyl, methacrylic-acid dodecyl, methacrylic-acid n-methyl, methacrylic-acid isomethyl, methacrylic-acid benzyl, methacrylic-acid benzylyl, methacrylic-acid allyl ester which has the allyl group of carbon numbers 4-12 is among these 1 desirable.

[0024] As an example of a vinylcyclopropane monomer, acrylonitrile, alpha-chloro acrylonitrile, alpha-methacrylonitrile, acrylonitrile, alpha-chloro methacrylonitrile, alpha-methacrylonitrile, cyclohexyl vinylidene, etc. can be illustrated. and acrylonitrile is [among these] desirable.

[0025] As an example of an ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyl-ethyl ester monomer, hydroxyl-ethyl acrylate, hydroxyl-ethyl methacrylate, hydroxyl-ethyl acrylate, hydroxyl-ethyl methacrylate, hydroxyl-ethyl acrylate, hydroxyl-ethyl methacrylate, etc. can be illustrated.

[0025] As an example of an ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid amide monomer Acrylamide, methacrylamide, N-butoxy ethyl methacrylamide, N-butoxy methyl methacrylamide, N-butoxy ethyl acrylamide, N-butoxy ethyl methacrylate, N-methoxyethyl methacrylamide, N-methoxyethyl acrylamide, N-methoxyethyl methacrylate, N,N-dimethyl methacrylamide, M, and N-dimethyl methacrylamide etc. can be illustrated.

[0025] As an example of an ethylene nature partial saturation acid monomer, ethylene nature partial saturation sulfonic acids, such as ethylene nature unsaturated carboxylic acid, such as acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, an anhydrous fumaric acid, a maleic acid, and a maleic anhydride, a vinyl sulfonic acid, and an isomeric sulfonic acid, etc. can be illustrated. The ethylene nature partial saturation acid monomer may be neutralized by alkali metal, ammonia, etc. such as sodium and a potassium.

[0026] As an example of an ethylene nature partial saturation sulfonic acid monomer, vinyl sulfonic-acid-methyl, isocrotonic sulfonic-acid allyl, etc. can be illustrated.

[0026] As an example of ethylene nature unsaturated-alcohol monomers and those ester monomers, alkyl alcohol, methyl-alkyl alcohol, vinyl acetate, propylene-alkyl vinyl, butanone-alkyl vinyl, citronellal-alkyl vinyl, benzoin-alkyl vinyl, an acetilo-alkyl allyl compound, a caproic-acid metallyl compound, a lauric-acid alkyl compound, alkyl benzoyl, alkyl sulfonic-acid vinyl, an alkyl sulfonic-acid allyl compound, alkyl sulfonic-acid vinyl, etc. can be illustrated.

[0026] As an example of an ethylene nature partial saturation ester monomer, the methyl allyl vinyl monomer, ethyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, isopropenyl vinyl ether, the methyl allyl compound ether, the ethyl allyl compound ether, etc. can be illustrated.

[0031] As an example of an ethylene nature partial saturation amine monomer, vinyl dimethylamine, vinyl diethylamine, a vinyl diisopropylamine, allyl compound dimethylamine, anola-allyl compound diethylamine, etc. can be illustrated.

[0032] As an example of an ethylene nature partial saturation elene monomer, a vinyl triethyl amine, methyl/vinyl dichloroelene, dimethyl allyl compound chlorosilane, vinyl trichloroelene, etc. can be illustrated.

[0033] As the example of a halogenation vinyl monomer — a vinyl chloride, a vinylidene chloride, 1,2-dichloroethylene, vinyl bromide, and bromination — vinylidene, 1, and 2-bromo ethylene etc. can be illustrated.

[0034] The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the polymer with which the water-dispersion polymer emulsion of the more than used for this invention constitutes this emulsion —  $>30$  degrees C or less — desirable —  $>25$  —  $<30$  degrees C is  $>25$ — $55$  degrees C still more preferably, if the glass transition temperature ( $T_g$ ) exceeds  $>30$  degrees C, when forming the thick covering film of thickness, the covering film which a crack arises and has smooth nature is not formed. This glass transition temperature can be easily adjusted by changing the ratio of 1,3-butadiene and styrene, if for example, an SDR latex is taken for an example.

[0035] In addition, glass transition temperature ( $T_g$ ) is the value calculated by the following type  $1/T_g = \text{const} \times (\ln W_g)/T_g$  (1).

It is the value as which  $W_g$  expressed  $T_g$  of the homopolymer of a monomer (1) with the weight fraction of the monomer (1) of a polymer among [type, and  $T_g$  (1) expressed it in absolute temperature.]

[0036] Moreover, the glass transition temperature of a typical homopolymer is as follows. Poly 1,3-butadiene =  $>30$  degrees C, polystyrene =  $>100$  degrees C, polymethyl-methacrylate =  $>105$  degrees C, polymethacrylic acid =  $>228$  degrees C, Poly itaconic acid =  $>203$  degrees C, polyacrylic acid =  $>108$  degrees C, polyacrylonitrile =  $>103$  degrees C, polyacrylic acid 2-ethylhexyl =  $>70$  degrees C, polycrylic acid butyl =  $>55$  degrees C.

[0037] The mean particle diameter of the water-dispersion polymer emulsion in this invention — usually —  $0.05$ — $0.5$  micrometers  $0.03$ — $0.5$  micrometers are  $0.08$ — $0.4$  micrometers still more preferably. If the covering film which bulging arises and has smooth nature is hard to be formed and it exceeds  $0.3$  micrometers on the other hand when mean particle diameter forms the thick covering film of thickness in less than  $0.03$  micrometers, adhesion with a base material is inferior and sufficient chipping-proof cannot be easily obtained by it. Here, the mean particle diameter of a water-dispersion polymer emulsion took the number average of 100 particles with the electron microscope, and made it mean particle diameter.

[0038] Next, since the mean particle diameter is large, the  $\text{#}^{***}$  building agent (A) contained in the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention is a building agent which gives the buoyancy of the water in a paint film, and when forming the thick covering film of thickness, it forms the covering film which bulging stops occurring and has sufficient chipping-proof by it. As an example of this  $\text{#}^{***}$  building agent (A), non-fibrous building agents, such as talc, a calcium carbonate, a mica, a kaolin, a barium sulfate, graphite, an aluminum hydroxide, an alumina, ferrous oxide, titanium oxide, a silica, a rubber crumb, a glass fiber, and the thing to which a fumed silica is mixed as a principal component by porosity or least, for example, the diatom earth etc., can be mentioned, and these are independent or are used together two or more sorts. The diatom earth and especially an aluminum hydroxide are desirable among these  $\text{#}^{***}$  building agents (A). About the diatom earth, it is  $SiO_2$ . It contains 20% of the weight or more, and is aluminum about an aluminum hydroxide, 3. It contains 80% of the weight or more.

[0039]  $>100$  micrometers of mean particle diameter of this  $\text{#}^{***}$  building agent (A) are  $15$ — $10$  micrometers preferably. In less than  $3$  micrometers, if the thick covering film of thickness is formed, it will become easy to produce bulging, and if it exceeds  $100$  micrometers on the other hand, the covering film which the irregularity of the front face of the covering film arises and has smooth nature will not be formed. By using the  $\text{#}^{***}$  building agent (A) which has the mean particle diameter of the above-mentioned range, it becomes possible to attain the purpose of this invention. In addition, it can ask for measurement of the mean particle diameter of a  $\text{#}^{***}$

[http://www4.ipdt.nicp.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?jpn](http://www4.ipdt.nicp.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?jpn)

2006/07/11

5/13 ~~~~

JP05-073311A [DETAILED DESCRIPTION]

9/13 ~~~~

5/13 ~~~~

100 weight section  $\rightarrow$  aluminum-hydroxide; — desirable — the  $10$ — $200$  weight section — especially — desirable —  $10$ — $150$  weight section  $\rightarrow$  talc — desirable — the  $10$ — $200$  weight section — especially — desirable —  $10$ — $180$  weight section  $\rightarrow$  kaolin — desirable — the  $10$ — $150$  weight section — especially — desirable — the  $10$ — $100$  weight section — the desirable presentation rate of a  $\text{#}^{***}$  building agent (A) is [ $2$ — $80$ % of the weight of diatom earth]  $>3$ — $60$ % of the weight still more preferably two to 40% of the weight still more preferably  $30$ — $20$ % of the weight of other  $\text{#}^{***}$  building agents. If the  $\text{#}^{***}$  building agent (A) of this presentation rate is used, what was excellent in the purpose of this invention much more will be obtained.

[0040] In addition, in the case where the diatom earth and an aluminum hydroxide are used together as a combination of a  $\text{#}^{***}$  building agent (A) as what was most excellent mentioned, in this case, both operating rate in a  $\text{#}^{***}$  building agent (A) —  $10$ — $80$ % of the weight of diatom earth — desirable —  $>15$ — $70$ % of the weight — further — desirable —  $20$ — $80$ % of the weight — especially — desirable —  $30$ — $70$ % of the weight especially preferably  $30$ — $40$ % of the weight still more preferably  $85$  to  $30$ % of the weight preferably  $50$ — $20$ % of the weight of aluminum hydroxide 50% of the weight. As a  $\text{#}^{***}$  building agent (A), the effectiveness of forming the dispersibility of a water-dispersion polymer emulsion and the thick covering film of thickness is acquired by using the diatom earth and an aluminum hydroxide together.

[0041] Moreover, as for the content of a hollow-like building agent (B), the desirable range changes with the class of hollow-like building agent (B), or classes of water-dispersion polymer emulsion. Hereafter, the desirable content to the water-dispersion polymer emulsion 100 weight section (solid content conversion) and a desirable content are especially shown about a typical hollow-like building agent (B). It is in this range, the addition effectiveness of a hollow-like building agent (B) will be demonstrated enough.

$\text{#}^{**}$  glass ball — desirable — the  $1$ — $100$  weight section — further — desirable —  $5$ — $80$  weight section  $\rightarrow$  talon ball — desirable — the  $1$ — $100$  weight section — further — desirable

$\rightarrow$   $5$ — $80$  weight section  $\rightarrow$  mlt ball — desirable — the  $1$ — $100$  weight section — further — desirable —  $5$ — $80$  weight section (0042) Moreover, the solid content concentration of the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention is usually about  $65$ — $80$ % of the weight preferably  $60$ — $65$ % of the weight.

[0043] In the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, the need may be accepted and other building agents, such as a  $\text{#}^{***}$  building agent (hereinafter a  $\text{#}^{***}$  building agent "B") of others (mean particle diameter  $\neq$  other than [ $\pm$ ] less than  $3$  micrometers) and a fibrous building agent, may contain, here, as other less than  $3$ -micrometer  $\text{#}^{***}$  building agents, mean particle diameter can mention clay, a kaolin, talc, a calcium carbonate, the diatom earth, graphite, an alumina, ferrous oxide, titanium oxide, a silica, a rubber crumb, a glass fiber, a bentonite, etc., for example, and these is independent — it is — two or more parts can be mixed and it can use. If other  $\text{#}^{***}$  building agents are made to use together, adhesion with a substrate will improve and nozzle plugging of a spreading machine will decrease at the time of spreading of a chipping-proof [printing type] coating constituent. On the other hand, if there are too many contents, chipping-proof nature will be spoiled, the content of other  $\text{#}^{***}$  building agents in order to fully demonstrate such effectiveness — the solid content 100 weight section of a water-dispersion polymer emulsion — reaches — desirable — the  $3$ — $300$  weight section — further — desirable — the  $5$ — $200$  weight section — it is the  $10$ — $150$  weight section especially preferably.

[0044] Moreover, although the fibrous building agent used if needed raises chipping-proof nature, if a content increases too much, it will cause nozzle plugging of a spreading machine at the time of spreading. In order to fully demonstrate the addition effectiveness of a fibrous building agent, carbon fiber [not the thing that will be limited especially if it is the thing of a fiber configuration but], rock wool, fibrous potassium titanate, fibrous magnesium sulfate, and talc BAL JAITO, stone SUTONATO, a fibrous barium sulfate, asbestos, pumice, etc. can be mentioned. The content of a fibrous building agent is  $10$ — $80$  weight section preferably [it is desirable and] to  $5$ — $10$  weight section and a part the solid content 100 weight section of a water-dispersion polymer emulsion, it becomes easy to generate bulging on the covering film which must use many dispersants and water into a constituent and will be formed if this rate may not become what

JP05-073311A [DETAILED DESCRIPTION]

bulking agent (A) by the well-known approach. In addition, the true specific gravity of a  $\text{#}^{***}$  bulking agent (A) is  $1.5$ — $3$   $\text{g}/\text{cm}^3$  especially preferably  $1.2$  or more still more preferably one or more, the reinforcement of the covering film is preferably inferior in it is less than one, and a chipping-proof fails by it.

[0045] Moreover, the hollow-like bulking agent (B) contained in the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention is a bulking agent which can attain lightweightization of the covering film, i.e., lightweightizing of a car, since the true specific gravity is low. Here, it says consisting of walls which surround the hollow part to which the hollow-like bulking agent (B) filled gas with airiness as it's hollow-like. Moreover, the hollow part in a hollow-like bulking agent (B) may be plural. Since bulging does not occur when it mentions the polymer empty capsule which consists of a giant-molecule polymer, a minerals empty capsule, for example, glass balloon, silica balloon, melt balloon, carbon balloon, phenol resin system balloon, polyimides chloride system balloon, polyarylene sulfone balloon, alumina balloon, zirconia balloon, etc. as an example of this hollow-like bulking agent (B) and be burned, a minerals empty capsule, especially glass balloon are desirable, these hollow-like bulking agents (B) are independent — it is — two or more sorts can be used together.

[0046] 1—300 micrometers of 2—200 micrometers of mean particle diameter of a hollow-like bulking agent (B) are  $5$ — $100$  micrometers still more preferably preferably. In less than  $1$  micrometers, if it will become easy to produce bulging if the chipping-proof film of thickness is formed, and it exceeds 300 micrometers on the other hand, the irregularity of the front face of the covering film will arise, and the covering film with smooth nature will not be formed, and it will become the cause of nozzle plugging of a spreading machine. By using the hollow-like bulking agent (B) which has the mean particle diameter of the above-mentioned range, it becomes possible to attain the purpose of this invention. Here, it can ask for measurement of the mean particle diameter of a hollow-like bulking agent (B) by the well-known approach. In addition, preferably, the true specific gravity of a hollow-like bulking agent (B) is  $0.8$ — $0.9$  preferably, and it becomes unable to be able to obtain the lightweight covering film or more by one less than  $0.9$  still more preferably especially easily less than one.

[0047] The operating rate of a  $\text{#}^{***}$  bulking agent bulking agent (A) and a hollow-like bulking agent (B) in the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention is  $60$ — $95$ % of the weight still more preferably  $40$  to  $95$ % of the weight, preferably  $30$  to  $95$ % of the weight about a  $\text{#}^{***}$  bulking agent (A). If it becomes easy to generate bulging and, on the other hand, exceeds 99% of the weight when a  $\text{#}^{***}$  bulking agent (A) forms the thick covering film of thickness at less than  $50$ % of the weight, the lightweight covering film will not be obtained. On the other hand, about a hollow-like bulking agent (B), it is  $30$ — $35$ % of the weight still more preferably  $60$  to  $25$ % of the weight, preferably  $70$  to  $15$ % of the weight. If the operating rate of a hollow-like bulking agent (B) exceeds  $70$ % of the weight, original chipping-proof nature will fail and, on the other hand, the lightweight covering film will not be obtained at less than  $5$ % of the weight.

[0048] The loading of the bulking agent which consists of the  $\text{#}^{***}$  bulking agent (A) and hollow-like bulking agent (B) in a chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention — the solid content 100 weight section of a water-dispersion polymer emulsion — reaching — the  $10$ — $400$  weight section — desirable — the  $15$ — $300$  weight section — it is the  $20$ — $250$  weight section still more preferably. Under in 10 weight sections, it becomes easy to generate bulging and the 400 weight sections are exceeded on the other hand when forming the thick covering film of thickness, the covering film which irregularity arises on the front face of the covering film, and their smooth nature it is not formed, and adhesion with a base material is inferior, and sufficient chipping-proof nature cannot be obtained by it.

[0049] In addition, in so far as the content of a  $\text{#}^{***}$  bulking agent (A), the desirable range changes with the class of  $\text{#}^{***}$  bulking agent (A), or classes of water-dispersion polymer emulsion. Hereafter, the desirable content to the solid content 100 weight section of a water-dispersion polymer emulsion and a desirable content are especially shown about a typical  $\text{#}^{***}$  bulking agent (A),

the diatom earth — desirable — the  $10$ — $150$  weight section — especially — desirable —  $10$ —

[http://www4.ipdt.nicp.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?jpn](http://www4.ipdt.nicp.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?jpn)

2006/07/11

JP05-073311A [DETAILED DESCRIPTION]

8/13 ~~~~

has sufficient chipping-proof nature and the covering film formed exceeds 80 weight sections on the other hand under in 5 weight sections.

[0050] Furthermore, in the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, organic covalent, such as additives, such as color elements, such as an additive which has thermosensitivity [of a delay coagulant, etc.] in addition to the above-mentioned compound, carbon black, and an organic pigment, a rust preventive pigment, a dispersant, a defoaming agent, and a thickener, ethylene glycol, propylene glycol, and butyl cellosolve, etc. may contain.

[0051] As an approach of forming the covering film which has chipping-proof nature using the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, the constituents of this invention is first applied to coated sides, such as a surface of metal, with air spray equipment or airless spray equipment. Subsequently, for example for  $10$ — $30$  minutes, by carrying out printing desication, a constituent is stiffened and the covering film is formed at the temperature of  $80$ — $120$  degrees C. Thus, even if the formed covering film is the thin of about  $100$ — $300$  micrometer thickness, it has sufficient chipping-proof nature. Moreover, even if it thickens thickness with about  $800$ — $1000$  micrometers, the defect phenomenon of bulging of the covering film formed improves sharply. Furthermore, the covering film formed has the large adhesion over a surface of metal or a plastic front face.

[0052] (Example) Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these examples. In addition, the action and  $\lambda$  are weight criteria around an example.

[0053] The combination formula shown in example 1 table 1 — following — a polyacrylic ester latex [a water-dispersion polymer emulsion] — Monomer weight composition to bulkg agent / methyl/methacrylate / ethyl/acrylate / acrylic / sorbyl acid  $\rightarrow$  13/5/7/3 The emulsion 0.3 section which blended the white building agent with the hexametaphosphate acid sodium (dispersant) 1.5 section, defoaming agent K14-71 [Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. make], and dimethylpolysiloxane to the solid content 100 section of this latex. The diatom earth [Showa Chemical Industry Co. Ltd. make] which is a white building agent while adding the water 5 section and stirring with a mixer, Radio light #200, the methacrylate  $\rightarrow$  30-micrometer/150 section, aluminum hydroxide [Sunionate Chemical Co. Ltd. make], C-325, the mean-particle-diameter  $\rightarrow$  30-micrometer/30 section, and calcium carbonate [Marus Calcium Co. Ltd. make], the mean-particle-diameter  $\rightarrow$  30-micrometer/70 section, glass ballon [Asahi Glass Co. Ltd. make]. The oil star Z-27, true specific gravity = 0.27 and the mean-particle-diameter  $\rightarrow$  50-micrometer/40 section were added gradually, this system was fully stirred, and the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the coating constituent 1") of this invention was manufactured. The solid content concentration of this constituent was 75%.

[0054] The chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the coating constituent 2") of this invention was manufactured like the example 1 except having replaced with that whose mean particle diameter of the diatom earth is 30 micrometers, and having used the 13-micrometer thing [the Showa Chemical Industry Co. Ltd. make and C-316] according to the combination formula shown in example 2 table 1.

[0055] The chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the coating constituent 3") of this invention was manufactured like the example 1 except having replaced with that whose mean particle diameter of an aluminum hydroxide is 30 micrometers, and having used the 15-micrometer thing [the Sunionate Chemical Co. Ltd. make and C-316] according to the combination formula shown in example 3 table 1.

[0056] The chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the coating constituent 4") of this invention was manufactured like the example 1 except having replaced with that whose mean particle diameter of a calcium carbonate is 30 micrometers, and having used the 1-micrometer thing [the Mitsui Milling and S Charon n1500] according to the combination formula shown in example 4 table 1.

[0057] According to the combination formula shown in example 5 table 1, it replaced with the polyacrylic ester latex and the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the coating constituent 5") of this invention was manufactured like the example 1 except

having used the styrene-butadiene copolymer latex (monomer weight composition; it being called "SBR latex" styrene / butadiene / methacrylic acid / acrylic acid=47/50/2/1 and the following).

[0058] According to the combination formula shown in example 6 table 1, it is replaced with the polyacrylic ester latex and the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the coating constituent 6") of this invention was manufactured like the example 7 except having used the methyl-methacrylic-butadiene copolymer latex (monomer weight composition; it being called "MBR latex" methyl-methacrylate / butadiene / methacrylic acid / acrylic acid=47/50/2/1 and the following).

[0059] The chipping-proof [printing type] coating constituents (hereinafter "the coating constituent 7") of this invention was manufactured like the example 1 except having replaced with glass ballon and having used silica beads (The Asahi Glass Co., Ltd. make, Oe#300, true specific gravity<math>\leq 2.1</math>, mean particle diameter=85micrometer) according to the combination formula shown in example 7 table 1.

[0060] According to the combination formula shown in example 8 table 1, the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the coating constituent 8") of this invention was manufactured like the example 1 except having changed the amount used 40 section of glass ballon into the 20 sections.

[0061] [Table 1]

試験 条件 (回)	Tg ℃ ps	実験例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
シリカゲル (回)	-30 0.25	100	100	100	100	-	-	100	100
SBRラテックス	-20 0.2	-	-	-	-	100	-	-	-
MBRラテックス	-18 0.2	-	-	-	-	-	100	-	-
ハイドロキシカルシウム 珪藻土 (分散度)	- -	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
高吸水性樹脂 KM-T1 (MPS)	- -	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
タイソク土 (K900) 水酸化アルミニウム (C-325)	- - - -	30	30	30	30	30	30	30	30
高吸水性樹脂 KM-T1 (MPS)	- -	15	-	-	50	-	-	-	-
高吸水性樹脂 C-325	- -	15	70	70	70	-	70	70	70
ハイドロキシカルシウム (エスカルロン S1500)	- -	1	-	-	-	10	-	-	-
ガラスパルーン (セルスターZ-27)	- -	60	40	40	40	40	40	-	20
シリカパルーン (セルスター900)	- -	65	-	-	-	-	-	-	40
水	- -	5	5	5	10	10	10	5	5
四部分割法 (回)	- -	70	70	70	70	70	70	70	70

[0062] According to the combination formula shown in example of comparison 1 table 2, it is replaced with the glass transition temperature of -30 degrees C of a polyacrylic ester latex, and the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the comparison casting constituent 1") was manufactured like the example 1 except having used the thing with a glass transition temperature of +50 degrees C.

[0063] According to the combination formula shown in example of comparison 2 table 2, the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the comparison casting constituent 2") was manufactured like the example 1 as a --- bulging agent (A) except having used the diatom earth (K900) 100 section, the aluminum-hydroxide (C-325) 100 section, and the calcium-carbonate (K900) 200 section.

[0064] The combination formula shown in example of comparison 3 table 2 is followed, and it is glass ballon (the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the comparison casting constituent 3") was manufactured like the example 1 except not using cel star Z-27) or a hollow-like bulging agent (B).

[0065] According to the combination formula shown in example of comparison 4 table 2, the

鈍化地球 (M900) 10 section, the aluminum-hydroxide (C-325) 10 section, and the calcium-carbonate (A) 20 section are used as a --- bulging agent (A). As a hollow-like bulging agent (B) The chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the comparison casting constituent 4") was manufactured like the example 1 except having used the glass ballon (cel star Z-27) 130 section.

According to the combination formula shown in example of comparison 5 table 2, the chipping-proof [printing type] coating constituent (hereinafter "the comparison casting constituent 5") was manufactured like the example 1 as a --- bulging agent (A) except having used the calcium-carbonate 100 section with a mean particle diameter of 1 micrometer.

[0066]

[Table 2]

Tg ℃ (μm)	試験 条件 (回)	E2 E3 E4				
		1	2	3	4	5
鈍化地球 (M900)	-30 0.25	-	100	100	100	100
シリアクリル酸エマルション ラテックス (MPS)	-50 0.25	100	-	-	-	-
ハイドロキシカルシウム 珪藻土 (分散度) KM-T1 (MPS)	- -	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
タイソク土 (K900) 水酸化アルミニウム (C-325)	- - -	30	30	100	20	10
高吸水性樹脂 C-325	- -	50	50	100	50	10
高吸水性樹脂 KM-T1 (MPS)	- -	15	70	70	70	-
ガラスパルーン (セルスター Z-27)	- -	1	-	-	-	100
ガラスパルーン (セルスター Z-27)	- -	50	40	40	-	100
水	- -	8	80	5	3	5
四部分割法 (回)	- -	70	65	70	70	70

[0067] The example 1 (evaluation of chipping-proof nature) of a trial

Each of the coating constituents 1-8 obtained as mentioned above and the comparison coating constituents 1-5 was applied with airless spray equipment on the former-sheet plate (steel plate by which lead-tinning processing was carried out). Subsequently, after leaving it for 10 minutes at a room temperature, by carrying out printing deactivation for 20 minutes at 130 more degrees C for 10 minutes by 100 degrees C, each coating constituent was softened and the covering film of 100 micrometers of thickness and the covering film of 200 micrometers of thickness were formed in the former-sheet plate, respectively. About the covering film formed with each coating constituent, chipping-proof nature was evaluated, respectively. As the evaluation approach, first, the pipe made from a vinyl chloride with a bore of 20mm has been arranged so that it may be extended at the included angle of 60 degrees to the former-sheet plate with which the covering film was formed, and subsequently, M4 nut was continuously dropped on the covering film through the inside of said pipe from height of 2m, and it carried out by measuring the AWU (kg)

M4 nut at the time of exposing the base of a former-sheet plate. A result is shown in Table 3.

[0068] The example 2 (evaluation of printing nature) of a trial  
Soaking and printing deactivation of each coating constituent were performed like the example 1 of a trial, the covering film of 1,000 micrometers of thickness was formed on the former-sheet plate, and the generating situation of bulging was observed about each covering film. A result is shown in Table 3.

The example 3 (evaluation of specific gravity) of a trial

About each of the obtained coating constituents 1-8 and the comparison coating constituents 1-5 is JIS K2320 is measured according to the specific gravity cup method of the 4.6.2nd term. A result is shown in Table 3.

[0069]

[Table 3]

被評価試験の要項	コートリング厚 スリット幅の測定 (μm)		ANW kg (1,000 μm)	比
	100 μm	200 μm		
耐熱性試験 1	4	20	高さ5mm以上	0.75
耐熱性試験 2	3	10	-	0.74
耐熱性試験 3	5	20	-	0.75
耐熱性試験 4	4	25	-	0.60
耐熱性試験 5	5	20	-	0.75
耐熱性試験 6	5	20	-	0.75
耐熱性試験 7	4	10	-	0.63
耐熱性試験 8	3	25	-	0.95
耐熱性試験 1	2.5	15	高さ5mm以上	0.73
耐熱性試験 2	3	10	-	0.75
耐熱性試験 3	2	25	高さ5mm以上	1.50
耐熱性試験 4	5	10	高さ5mm以上	0.45
耐熱性試験 5	4	20	-	0.75

[0070] Even when the thickness is as thin as 100-200 micrometers, the covering film formed with the coating constituents 1-8 has the outstanding chipping-proof nature, so that clearly from the result of Table 3. Moreover, generating of bulging is not accepted even when the thickness is as thick as 1,000 micrometers. Furthermore, each formed covering film is excellent in smooth nature, and its specific gravity is also small.

[0071] On the other hand, since the covering film formed with the comparison coating constituent 1 has a glass transition temperature of a polyacrylic ester latex as high as +50 degrees C, it blisters and generating of a crack is accepted notably. The amount of this invention of the bulging agent used which consists of a --- bulging agent (A) and a hollow-like bulging agent (B) is out of range, and generating of bulging is accepted notably, and the adhesion of a substrate fails, and the covering film formed with the comparison coating constituent 2 is inferior in chipping-proof nature. The covering film formed with the example which did not use a hollow-like bulging agent (B), its specific gravity of a coating is large, and lightweight-ization is not accepted. The operating rate of this invention of a --- bulging agent (A) and a hollow-like bulging agent (B) is out of range, bulging is accepted notably, a direction with a substrate fails, and the covering film formed with the comparison coating constituent 4 is inferior in chipping-proof. The mean particle diameter of this invention of a --- bulging agent (A) is inferior in the covering film formed with the comparison

coating constituent 5] out of range, and bulging is accepted notably.

[0072] [Effect of the Invention] According to the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, the covering film which has excellent in chipping-proof nature can be formed. Moreover, since the formed covering film has sufficient chipping-proof nature even when the thickness is thin, it is durable also from the field of cost including workability. Moreover, even if it is the case where the thick covering film of thickness is formed, bulging does not occur on the covering film but it becomes what was excellent in smooth nature. Therefore, it is also applicable to raise chipping-proof nature further also in the part to which thickness becomes thick inevitably still like a metalized soldering part, and since the specific gravity of a coating is moreover small, the weight reduction which is about 25 - 50% of the conventional chipping-proof coating constituent is possible [ It is possible, and ] for it.

[0073] The covering film formed with the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention can be used as what can protect the front face of a metal or plastics from a chipping effectively, for example, protects the front face and bottom plate of a gas tank of an automobile, and is suitable for lightweighting of a car.

[Translation done.]

## BAKING CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION

**Publication number:** JP6073311

**Publication date:** 1994-03-15

**Inventor:** WATABE YASUHISA; HIRAHARU AKIO; SASAGAWA YASUHIKO; YONEKAWA YOSHIAKI

**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

**Classification:**

- **international:** C09D5/00; C09D5/02; C09D7/06; C09D5/00; C09D5/02;  
C09D7/06; (IPC1-7): C09D5/00; C09D5/02

- **european:**

**Application number:** JP19920248899 19920826

**Priority number(s):** JP19920248899 19920826

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6073311

**PURPOSE:** To provide a coating composition capable of forming a coating film which has excellent chipping resistance even when it is thin and can form a thick lightweight coating film which does not blister when baked at high temperature and is excellent in smoothness. **CONSTITUTION:** This coating composition comprises 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) emulsion of a water-dispersible polymer of a glass transition temperature (Tg) of 30 deg.C or below, and 10-400 pts.wt. mixture of 30-99wt.% powdery filler of a mean particle diameter of 3-100μm and 70-1wt.% hollow filler of a mean particle diameter of 1-300μm.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(10)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73311

(13) 公開日 平成6年(1994)8月15日

(51) Inv.CI'	検索記号	序内説明番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 5/00	P S D	6504-4J		
5/02	P P T	6504-4J		

## 審査請求 未請求 請求項の数 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平4-245569	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区銀座 3丁目11番24号
(22) 出願日	平成4年(1992)8月20日	(72) 先願者	浅野 康久 東京都中央区銀座二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(73) 先願者	平野 兼男 東京都中央区銀座二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 先願者	佐川 実彦 東京都中央区銀座二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(75) 代理人	弁理士 白井 重隆

技術頁に続く

## (54) 【説明の名称】 携付型耐チッピング塗料組成物

## (57) 【実物】

【目的】 厚岸が寒くても耐チッピング性に劣れた接着膜を形成することができ、厚い膜で塗布し高湿度下で焼付乾燥を行っても剥離が発生せず、平滑性に優れ、かつ経年の接着膜を形成することができる焼付型耐チッピング塗料組成物を提供する。

【構成】 重合体のガラス転移温度 (Tg) が +30°C 以下である水分散性重合体エマルジョンを固形分質量で 100 重量部に対し、平均粒子径が 3~100 μm の粉粒充填剤 (A) 30~99 重量部と、平均粒度 1~9  
μm の中空球状充填剤 (B) 70~1 重量部からなる充填剤 10~400 重量部を含有してなる焼付型耐チッピング塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 合成ゴムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が+30°C以下である水分分散性重合体エマルジョンを固形分換算で100重量部に対し、平均粒子径が3~100μmの粉質充填剤 (A) 30~90重量%と、平均粒子径1~300μmの中空状充填剤 (B) 70~1重量%からなる充填剤10~400重量部を含有してなる焼付型附着チッピング塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼付型附着チッピング塗料組成物に関し、さらに詳細には金属あるいはプラスチックの表面に塗布されたのち、高溫下で焼付乾燥されて接着膜を形成し、前記表面をチッピングから有効に保護する焼付型附着チッピング塗料組成物に関するもの。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば、自動車に搭載されるガソリンタンクの表面においては、錆の発生を防止するために、鉛-スズ合金のメッキ処理が施されている。しかしながら、自動車の走行中において、繰り上げられた小石などの衝撃によってメッキ処理された表面が損傷(チッピング)を受けることがある。チッピングが発生すると、ガソリンタンクは、その損傷部位から発生した露により腐食されてしまう。

【0003】 このようなチッピングを防止する手段として、耐チッピング性を有する接着膜によって表面を保護することが知られている。耐チッピング性を有する接着膜としては、例えば水分散性アクリル樹脂(バインダー樹脂)にタルクや炭酸カルシウムなどの粉質充填剤を配合されてなる焼付型附着組成物を、エアレス塗装などによって塗布し、80~120°Cで焼付乾燥することにより形成される接着膜が提案されている(特開昭53-187469号公報参照)。

【0004】 また、中空状充填剤を使用する技術としては、ゴム成分と充填剤成分よりなる焼付型防音塗料中の充填剤成分として、中空状充填剤を使用する例(特開昭55-58261号公報)、ゴムアスファルトエマルジョンと接着組成物を塗布する防音・防振方法のゴムアスファルトエマルジョン中の充填剤として、中空状のものを使用する例(特開昭50-82917号公報)などが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の耐チッピング塗料組成物においては、以下のようないくつかの問題を有している。

従来の耐チッピング塗料組成物より形成される接着膜において、良好な耐チッピング性を発現させるためには、その膜厚を300~800μm程度と厚くしなければならない。このような場合、多量の塗料組成物を複数回にわたって塗布する必要があり、作業性を含めコスト

の面から好ましいものではない。

耐チッピング性を向上させる手段として、塗料組成物におけるバインダー樹脂を増量(粉質充填剤を減量)することにより、形成される接着膜の強度を高めることも考えられる。しかし、このような焼付型附着組成物により形成される接着膜には、剥離が発生しやすい。これは、塗料組成物におけるバインダー樹脂の割合が高いために、焼付乾燥の際ににおける脱灰速度ないし表面乾燥速度が速くなりすぎて、発生する水蒸気が外部へ抜けきれないからである。従って、バインダー樹脂を増量(粉質充填剤を減量)する手段は、接着膜における剥離を発生させるという問題を招くことから、耐チッピング性を向上させるための手段として好適なものではない。

【0006】 一方、接着膜における剥離は、その膜厚が薄いほど発生しやすいものであり、従って剥離の発生を防止するためにも膜厚は薄くする方が好ましい。しかしながら、膜厚を薄くすることは、耐チッピング性を低下させることになるので好ましくない。また、金属の接觸部分などにおいては、必然的に膜厚が厚くなってしまい、この接觸部分に形成された接着膜に剥離が発生する場合がある。

【0007】 また、車両の耐用年数の延長や、防音要求水準の向上のため、耐チッピング塗料の塗布面積の拡大、接着膜の増加が市場ニーズとしてあるが、この対策は、直ちに車両重量の増加に即れども、走行性等の面下りおよび車両経済化による省エネルギーに逆行するという問題がある。

【0008】 本発明は、前記従来技術の課題を克服に成功したもので、その第1の目的は、膜厚が薄くても、耐チッピング性を保たれた接着膜を形成することができる焼付型附着チッピング塗料組成物を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、厚い膜厚で塗布し低温下で焼付乾燥を行っても、剥離が発生せず、平滑なかつ堅牢な接着膜を形成することができる焼付型附着チッピング塗料組成物を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が+30°C以下である水分分散性重合体エマルジョンを固形分換算で100重量部に対し、平均粒子径が3~100μmの粉質充填剤 (A) 30~90重量%と、平均粒子径1~300μmの中空状充填剤 (B) 70~1重量%からなる充填剤10~400重量部を含有してなる焼付型附着チッピング塗料組成物を提供するものである。

【0010】 本発明に用いられる水分分散性重合体エマルジョンは、該エマルジョンを構成する重合体の  $T_g$  が+30°C以下であれば特に制限されるものではない。水分分散性重合体エマルジョンとしては、例えば共役ジエン(共)重合体ラテックス、天然ゴムラテックス、(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体エマルジョン、塩

化ビニリデン(共) 置合体ラテックス、塩化ビニル(共) 置合体エマルジョン、酢酸ビニル(共) 置合体エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、ポリエステル系エマルジョン、またはこれらのラテックスまたはエマルジョンに、有能者、例えばカルボキシル基、アミド基、水酸基、エボキシ基などを導入した変性ラテックスまたは変性エマルジョンなどを挙げることができる。好みしい水分散性置合体エマルジョンとしては、共役ジエン(共) 置合体ラテックス、および(メタ) アクリル酸エステル(共) 置合体エマルジョンである。上記の水分散性置合体エマルジョンは、1種類でまたは2種以上で混合して使用することができる。

【0011】上記の共役ジエン(共) 置合体としては、具体的にはステレン-*β*-タジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-*β*-タジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-*β*-タジエン共重合体ラテックス、クロロブレンラテックス、ポリブタジエンラテックスなどが挙げられる。

【0012】共役ジエン(共) 置合体ラテックスの好みしい置合体成分とその組成割合は、共役ジエン単量体/芳香族ビニル単量体/他の共重合性単量体=25~70/10~75/0~0をもつて6%である。ここで、共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体は、下記に示した量全体が挙げられる。また、この他の共重合性置合体は、下記で示されている量全体のうち、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体以外の単量体が該当する。この好みしい他の共重合性置合体は、(メタ) アクリル酸、シアノ化ビニル単量体、(メタ) アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも1種である。

【0013】共役ジエン(共) 置合体ラテックスのさらに好みしい単量体成分とその組成割合は、共役ジエン単量体/芳香族ビニル単量体/エチレン性不飽和酸単量体/他の共重合性単量体=5~75/10~74, 9/0, 1~5/0~64, 9をもつて6%である。この共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体は、下記に示した量全体が挙げられる。また、この他の共重合性置合体は、下記に示した量全体のうち、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体以外の量全体が該当する。この好みしい他の共重合性置合体としては、(メタ) アクリル酸メチルおよび/またはシアノ化ビニル単量体である。

【0014】上記単量体成分とその組成割合からなる量全体を重合して得られる共役ジエン(共) 置合体ラテックスを用いると、充填剤との混合分散性に優れ、かつ本発明の目的の一端とされた流動型溶接チッピング塗料成形物が得られるので好みしい。

【0015】他方、(メタ) アクリル酸エステル(共) 置合体エマルジョンの好みしい単量体成分とその組成割合は、(メタ) アクリル酸エステル/他の共重合性単量体=10~100/0~0をもつて6%である。この(メ

タ) アクリル酸エステルは、下記に示した量全体が挙げられる。また、他の共重合性置合体は、下記に示した量全体のうち、(メタ) アクリル酸エステル単量体と共にジエン単量体以外の量全体が該当する。他の共重合性単量体としては、好みしくは芳香族ビニル単量体および/またはシアノ化ビニル単量体である。

【0016】(メタ) アクリル酸エステル(共) 置合体エマルジョンのさらに好みしい単量体成分とその組成割合は、(メタ) アクリル酸エステル単量体/芳香族ビニル単量体/他の共重合性単量体=50~60/1~50/0~49をもつて6%である。(メタ) アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体は、下記に示した量全体が挙げられる。また、他の共重合性単量体は、下記に示された量全体のうち、(メタ) アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体以外の量全体が該当する。他の共重合性単量体としては、好みしくはエチレン性不飽和酸単量体および/またはシアノ化ビニル単量体である。

【0017】(メタ) アクリル酸エステル(共) 置合体エマルジョンの特に好みしい量全体成分とその組成割合は、(メタ) アクリル酸エステル単量体/芳香族ビニル単量体/エチレン性不飽和酸単量体/他の共重合性単量体=50~60/0~49, 9/0, 1~15/0~49をもつて6%である。(メタ) アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体は、下記に示した量全体が挙げられる。他の共重合性置合体としては、下記に示される量全体のうち、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体以外の量全体が該当する。また、他の共重合性単量体としては、好みしくはエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルおよび/またはシアノ化ビニル単量体である。

【0018】上記単量体成分とその組成割合の量全体を重合して得られる(メタ) アクリル酸エステル(共) 置合体エマルジョンを用いると、充填剤との混合分散性に優れ、かつ本発明の目的の一端とされた流動型溶接チッピング塗料成形物が得られる。

【0019】前記水分散性置合体エマルジョンに用いられる量全体としては、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、シアノ化ビニル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、エチレン性不飽和酸単量体、エチレン性不飽和アルコール単量体およびそれらのエステル単量体、エチレン性不飽和エーテル単量体、エチレン性不飽和アミン単量体、エチレン性不飽和シラン単量体、ハログン化ビニル単量体などが挙げられる。

【0020】共役ジエン単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペン

チル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 2-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、2-エジクロロ-1, 3-ブタジエン、2-ブロモ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、塩酸鉄共役ベンタジエン族、直鎖および側鎖共役ヘキサジエンなどが挙げられる。好ましくは、1, 3-ブタジエンである。

【0021】男差ビニル型立体の具体例としては、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、 $\alpha$ -メトキシスチレン、 $\alpha$ -アミノスチレン、 $\alpha$ -アセトキシスチレン、ステレンスルホン酸ナトリウム、 $\alpha$ -ビニルナフタレン、1-ビニルナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム、2-ビニルフルオレン、2-ビニルビリシン、4-ビニルビリシンなどを挙げられる。好ましくは、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンである。

【0022】アクリル型エステル型立体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヘーフチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘーフチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ヘノノニル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヘーアミル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち、炭素数4~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく、さらに好ましくはアクリル酸エチル、アクリル酸ヘーフチル、アクリル酸ヘノノニルであり、特に好ましくはアクリル酸ヘーフチルである。

【0023】メタクリル酸エステル型立体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ヘーフチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘーフチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ヘノノニル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ヘーアミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち、炭素数4~12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0024】シアノ化ビニル型立体の具体例としては、アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -メトキシアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロメタクリロニトリル、 $\alpha$ -メトキシメタクリロニトリル、シアノ化ビニリデンなどを例示することができる。これらのうちアクリロニトリルが好ましい。

【0025】エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル型立体の具体例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどを例示することができる。

【0026】エチレン性不飽和カルボン酸アミド型立体の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -ブロトキシメチルアクリルアミド、 $N$ -ブロトキシエチルアクリルアミド、 $N$ -ブロトキシエチルメタクリルアミド、 $N$ -メトキシメチルアクリルアミド、 $N$ -メトキシメチルメタクリルアミド、 $N$ - $N$ -ブロビオキシメチルアクリルアミド、 $N$ - $N$ -ブロビオキシメチルメタクリルアミド、 $N$ -メチルアクリルアミド、 $N$ -メチルメタクリルアミド、 $N$ ,  $N$ -ジメチルメタクリルアミド、 $N$ ,  $N$ -ジエチルアクリルアミド、 $N$ ,  $N$ -ジエチルメタクリルアミドなどを例示することができる。

【0027】エチレン性不飽和酰型立体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸、ビニルスルホン酸、イソブレンスルホン酸などのエチレン性不飽和スルホン酸などを例示することができる。エチレン性不飽和酰型立体は、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属やアンモニアなどによって中和されてもよい。

【0028】エチレン性不饱和スルホン酸エステル型立体の具体例としては、ビニルスルホン酸アルキル、イソブレンスルホン酸アルキルなどを例示することができる。

【0029】エチレン性不饱和アルコール型立体およびそれらのエステル型立体の具体例としては、アリルアルコール、メタアリルアルコール、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、醋酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸アリル、カプロン酸メタアリル、ラウリノ酸アリル、安息香酸アリル、アルキルスルホン酸ビニル、アルキルスルホン酸アリル、アリールスルホン酸ビニルなどを例示することができる。

【0030】エチレン性不饱和エーテル型立体の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 $N$ -ブロビルビニルエーテル、イソブロビルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテルなどを例示することができる。

【0031】エチレン性不饱和アミン型立体の具体例としては、ビニルジメチルアミン、ビニルジエチルアミン、ビニルジフェニルアミン、アリルジメチルアミン、メタアリルジエチルアミンなどを例示することができる。

【0032】エチレン不饱和シラン並置体の具体例としては、ビニルトリエチルシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルアリルクロロシラン、ビニルトリクロロシランなどを挙げることができる。

【0033】ハロゲン化ビニル型置体の具体例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1, 2-ジクロロエチレン、臭化ビニル、臭化ビニリデン、1, 2-ジプロモエチレンなどを挙げることができる。

【0034】本発明に使用される以上の水分散性並置体エマルジョンは、該エマルジョンを構成する並置体のガラス転移温度( $T_g$ )が、+90°C以下、好みしくは+25~+90°C、さらに好みしくは+25~+55°Cである。このガラス転移温度( $T_g$ )が+90°Cを超えると、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に、クラックが生じ平滑性のある被覆膜が形成されない。このガラス転移温度は、例えばSBRラテックスを例にとると、1, 0-1.7タジエンヒストチレンの比を変更することによって容易に調整することができる。

【0035】なお、ガラス転移温度( $T_g$ )は、下記式により計算された値である。

$$1/T_g = \Sigma (W_i) / T_{gi} (1)$$

(式中、 $W_i (1)$  は並置体の単置体(1)の重量分率、 $T_{gi} (1)$  は並置体(1)の並置並置体の $T_g$ を絶対温度で表した値である。)

【0036】また、代表的な並置並置体のガラス転移温度は、次のとおりである。

ポリ1, 3-ブタジエン-1-オクタノール、ポリステレン=+100°C、ポリメタクリル酸メチル=+105°C、ポリメタクリル酸=+22°C、ポリイタコン酸=+28°C、ポリアクリル酸=+106°C、ポリアクリロニトリル=+108°C、ポリアクリル酸-2-エチルヘキシル=-70°C、ポリアクリル酸フェチル=-55°C。

【0037】本発明における水分散性並置体エマルジョンの平均粒子径は、通常、0.03~0.5μm、好みしく0.05~0.5μm、さらに好みしくは0.08~0.4μmである。平均粒子径が0.03μm未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合、彫れが生じ平滑性のある被覆膜が形成され難く、一方0.5μmを超えると、密着との密着性が劣り、それによって充分な耐チップングが得られない。ここで、水分散性並置体エマルジョンの平均粒子径は、電子顕微鏡により100個の粒子の数平均をとって、平均粒子径とした。

【0038】次に、本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物に含まれる粉質充填剤(A)は、その平均粒子径が大きいために、塗膜中の水の抜け道を与える充填剤であり、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に彫れが発生しなくなり、それによって充分な耐チッピングを有する被覆膜を形成するものである。この粉質充填剤(A)の具体例としては、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、カオリイン、硫酸バリウム、グラファイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、シリカ、コム粉末、ガラスフレーク、少なくとも表面が多孔質で二酸化ケイ素を生成分とするもの、例えばケイソウ土などの非鉱物質の充填剤を挙げることができ、これらは単独あるいは2種以上併用される。これらの粉質充填剤(A)のうち、ケイソウ土および水酸化アルミニウムが特に好ましい。ケイソウ土については、SiO<sub>2</sub>が80重量%以上含有されるものであり、また水酸化アルミニウムについてはAl<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>が80重量%以上含有されているものである。

【0039】この粉質充填剤(A)の平均粒子径は、3~100μm、好みしくは15~70μmである。0.1μm未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成すると彫れが生じやすくなり、一方100μmを超えると、被覆膜の表面の凹凸が生じ滑り性のある被覆膜が形成されない。上記範囲の平均粒子径を有する粉質充填剤(A)を使用することにより、本発明の目的を達成することが可能となる。なお、粉質充填剤(A)の平均粒子径の測定は、公知の方法により求めることができる。なお、粉質充填剤(A)の真比重は好みしくは1以上、さらに好みしくは1.2以上、特に好みしくは1.5~3.0であり、1未満では、被覆膜の強度が劣り、それによって耐チッピングが低下する。

【0040】また、本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物に含まれる中空状充填剤(B)は、その真比重が低いために被覆膜の緻密化、すなわち被覆膜の緻密化を達成することが可能な充填剤である。ここで、中空状充填剤(B)が中空球であるとは、気密性でガスを挿入した空洞を開ける壁から漏れさせることをいう。また、中空状充填剤(B)中の空部は、複数であってもよい。この中空状充填剤(B)の具体的としては、高分子化合物からなるポリマー中空粒子や無機性中空粒子、例えばガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、カーボンバルーン、フェノール樹脂系バルーン、ポリ塩化ビニリデン系バルーン、ポリスチレン系バルーン、アルミニナバルーン、ジルコニアバルーンなどを挙げができる。抗きつけ時の彫れが発生しないことから無機性中空粒子、特にガラスバルーンが好ましい。これらの中空状充填剤(B)は、量種であるいは2種以上併用することができる。

【0041】中空状充填剤(B)の平均粒子径は、1~300μm、好みしくは2~200μm、さらに好みしくは5~100μmである。1μm未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成すると彫れが生じやすくなり、一方300μmを超えると、被覆膜の表面の凹凸が生じ、平滑性のある被覆膜が形成されず、また絶縁性のノズル詰まりの原因となる。上記範囲の平均粒子径を有する中空状充填剤(B)を適用することにより、本発明の目的を達成することが可能となる。ここで、中空状充填剤(B)の平均粒子径の測定は、公知の方法により求めることができる。

きる。なお、中空状充填剤（B）の実比重は、好みしくは1未満、さらに好みしくは0、タネ満、特に好みしくは0、8~0、0まであり、1以上では、絶対な被覆膜を得ることができなくなる。

【0042】本発明の接着型耐チッピング塗料組成物における粉質充填剤（A）と中空状充填剤（B）の使用割合は、粉質充填剤（A）については、30~90重量%、好みしくは40~90重量%、さらに好みしくは50~90重量%である。粉質充填剤（A）が30重量%未満では、厚膜の薄い被覆膜を形成する場合に影響が発生しやすくなり、一方90重量%を超えると、絶対な被覆膜が得られない。他方、中空状充填剤（B）については、7.0~1重量%、好みしくは5.0~2重量%、さらに好みしくは5.0~3重量%である。中空状充填剤（B）の使用割合が7.0重量%を超えると、本来の耐チッピング性が低下し、一方1重量%未満では、絶対な被覆膜が得られない。

【0043】本発明の接着型耐チッピング塗料組成物における粉質充填剤（A）および中空状充填剤（B）からなる充填剤の配合割合は、水分改性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、10~400重量部、好みしくは15~300重量部、さらに好みしくは20~250重量部である。100重量部未満では、厚膜の薄い被覆膜を形成する場合に影響が発生しやすくなり、一方400重量部を超えると、被覆膜の表面に凹凸が生じ平滑性のある被覆膜が形成されず、また基材との密着性が劣りそれにによって充分な耐チッピング性を得ることができない。

【0044】なお、粉質充填剤（A）の含有量は、粉質充填剤（A）の種類や水分改性重合体エマルジョンの種類によって好みしい範囲が異なる。以下、代表的な粉質充填剤（A）について、水分改性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対する好みしい含有量および特に好みしい含有量を示す。

ケイソウ土；好みしくは1.0~15.0重量部、特に好みしくは1.0~10.0重量部  
水酸化アルミニウム；好みしくは1.0~20.0重量部、特に好みしくは1.0~15.0重量部  
タルク；好みしくは1.0~20.0重量部、特に好みしくは1.0~18.0重量部  
カオリン；好みしくは1.0~15.0重量部、特に好みしくは1.0~10.0重量部  
好みしい粉質充填剤（A）の組成割合は、ケイソウ土2~8.0重量%、さらに好みしくは2~4.0重量%、他の粉質充填剤9.8~20.0重量%、さらに好みしくは9.8~6.0重量%である。この組成割合の粉質充填剤（A）を用いると、本発明の目的の一段とされたものが得られる。

【0045】なお、粉質充填剤（A）の組み合わせとしては、最も優れたものとしてケイソウ土と水酸化アルミ

ニウムを併用する場合が挙げられる。この場合、粉質充填剤（A）における両者の使用割合は、ケイソウ土1.0~8.0重量%、好みしくは1.5~7.0重量%、さらに好みしくは2.0~5.0重量%、特に好みしくは3.0~5.0重量%、水酸化アルミニウム9.0~20.0重量%、好みしくは8.5~30.0重量%、さらに好みしくは8.0~40.0重量%、特に好みしくは7.0~50.0重量%である。粉質充填剤（A）として、ケイソウ土と水酸化アルミニウムを併用することにより、水分改性重合体エマルジョンの分散性および被覆膜の厚い被覆膜を形成するという効果が得られる。

【0046】また、牛乳状充填剤（B）の含有量は、中空状充填剤（B）の種類や水分改性重合体エマルジョンの種類によって好みしい範囲が異なる。以下、代表的な中空状充填剤（B）について、水分改性重合体エマルジョン100重量部（圓形分離管）に対する好みしい含有量および特に好みしい含有量を示す。この範囲にあると、中空状充填剤（B）の添加効果が充分発揮される。

ガラスパルーン；好みしくは1~100重量部、さらに好みしくは5~80重量部

シリカパルーン；好みしくは1~100重量部、さらに好みしくは5~80重量部

シラスパルーン；好みしくは1~100重量部、さらに好みしくは5~80重量部

【0047】また、本発明の接着型耐チッピング塗料組成物の固体充填度は、通常、5.0~15.0重量%、好みしくは6.5~8.0重量%程度である。

【0048】本発明の接着型耐チッピング塗料組成物には、必要に応じて平均粒子径が1μm未満の前記以外の他の粉質充填剤（以下「他の粉質充填剤」という）や繊維状充填剤などの他の充填剤が含まれていてもよい。ここで、平均粒子径が1μm未満の他の粉質充填剤としては、例えばクレー、カオリナ、タルク、炭酸カルシウム、ケイソウ土、グラファイト、アルミニナ、酸化鉄、扁平チタン、シリカ、ゴム粉、ガラスフレーク、ペントナイトなどを挙げることができ。これらは並列あるいは2種以上組合して用いることができる。この他の粉質充填剤を併用させると、基板との密着性が向上し、また接着型耐チッピング塗料組成物の塗布時に、塗布液のノズル詰まりが少なくなる。一方、含有量が多すぎると、耐チッピング性が損なわれる。これらの効果を充分に発揮させるためには、他の粉質充填剤の含有量は、水分改性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、好みしくは3~30.0重量部、さらに好みしくは5~20.0重量部、特に好みしくは1.0~15.0重量部である。

【0049】また、必要に応じて用いられる繊維状充填剤は、耐チッピング性を向上させるが、含有量が多くなりすぎると塗布時に塗布液のノズル詰まりの原因となる。繊維状充填剤の添加効果を充分に発揮させるためには、繊維形状のものであれば特に規定されるものではなく

く、例えばカーボンファイバー、ロックウール、岩綿状チタン酸カリウム、疊層状硫酸マグネシウム、アバランジャイト、ワラストナイト、疊層状硫酸バリウム、アスベスト、パルブなどを挙げることができる。硫酸充填剤の含有量は、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、好みしくは5～80重量部、さらに好みしくは10～80重量部である。この割合が5重量部未満では、形成される接着膜が充分な耐チッピング性を有するものとはならない場合があり、一方80重量部を超えると組成物中に分散剤や水を多く使用せねばならず、形成される接着膜に影響が発生しやすくなる。

【0050】さらに、本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物には、上記の配合物以外に、遮蔽剤などの遮熱性を有する添加剤、カーボンブラック、有機顔料などの着色顔料、防錆顔料、分散剤、消泡剤、滑剤などの添加剤、エチレンクリコール、プロピレンクリコール、ブチルセロソルブなどの有機溶剤などが有されていてもよい。

【0051】本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物を用いて耐チッピング性を有する接着膜を形成する方法としては、まず金属表面などの被塗布面に、エアフレームまたはエアレスフレームにより、本発明の組成物を塗布する。次いで、例えば60～120℃での温度で10～30分間、焼付烘焼することによって、組成物を硬化させて接着膜を形成する。このようにして形成された接着膜は、100～300μm程度の薄い膜厚のものであるても、充分な耐チッピング性を有するものである。また、膜厚を800～1,000μm程度と厚くしても、形成される接着膜の影響の不良現象は大幅に改善される。さらに、形成される接着膜は、金属表面やプラスチック表面に対する密着性が大きいものである。

#### 【0052】実施例

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、表および%は、質量基準である。

#### 【0053】実施例1

表1に示す配合处方に従って、ポリアクリル酸エステルラテックス（水分散性重合体エマルジョン、重量比重量組成：アクリル酸ブチル／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル／アクリル酸＝10/5/79/3）に、このラテックスの固形分100部に対してヘキサメタリン酸ナトリウム（分散剤）1.5部、消泡剤K-M-7.1

（住友化学工業（株）製、ジメチルポリシリコンに白色充填剤を配合したエマルジョン）0.5部と、水5部とを添加し、混合器にて搅拌しながら粉砕充填剤であるケイソウ土（昭和化学工業（株）製、ラヂオライド#900、平均粒子径＝30μm）30部、水酸化アルミニウム（住友化学（株）製、C-325、平均粒子径＝20μm）30部および炭酸カルシウム（丸玉カルシウム

（性）硬、R重炭、平均粒子径＝90μm）70部、ガラスパルーン（旭硝子（株）製、セルスターZ-27、実比重＝0.27、平均粒子径＝63μm）40部を依次に添加し、この系を充分に搅拌して本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料組成物1」という）を製造した。この組成物の固形分濃度は、75%であった。

#### 【0054】実施例2

表1に示す配合处方に従って、ケイソウ土の平均粒子径が30μmのものに代えて13μmのもの（住友化学工業（株）製、ラヂオライド#100）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料組成物2」という）を製造した。

#### 【0055】実施例3

表1に示す配合处方に従って、水酸化アルミニウムの予均粒子径が30μmのものに代えて15μmのもの（住友化学（株）製、C-315）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料組成物3」という）を製造した。

#### 【0056】実施例4

表1に示す配合处方に従って、炭酸カルシウムの平均粒子径が30μmのものに代えて1μmのもの（三井製粉（株）製、エスカロン#1500）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料組成物4」という）を製造した。

#### 【0057】実施例5

表1に示す配合处方に従って、ポリアクリル酸エステルラテックスに代えて、ステレン-ブタジエン共重合体ラテックス（単位体積重量組成：ステレン/ブタジエン/メタクリル酸/アクリル酸＝47/50/2/1、以下「SBRラテックス」ということがある）を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料組成物5」という）を製造した。

#### 【0058】実施例6

表1に示す配合处方に従って、ポリアクリル酸エステルラテックスに代えて、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体ラテックス（単位体積重量組成：メタクリル酸メチル/ブタジエン/メタクリル酸/アクリル酸＝47/50/2/1、以下「MBAラテックス」ということがある）を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料組成物6」という）を製造した。

#### 【0059】実施例7

表1に示す配合处方に従って、ガラスパルーンに代えてシリカパルーン（旭硝子（株）製、Qee1#300、実比重＝0.21、平均粒子径＝65μm）を使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料組成物7」という）を製造した。

## 【0060】実施例8

表1に示す配合処方に従って、ガラスパルーンの使用量40部を20部に変更した以外は、実施例1と同様にして本発明の焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「塗料」）

組成物8」という）を製造した。

## 【0061】

## 【表1】

Tg °C	平均 粒子 径 μm	実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
<b>配合割合（部）</b>										
ポリアクリル酸エヌ テルラテックス	-30	0.25	100	100	100	100	-	-	100	100
SBRラテックス	-20	0.2	-	-	-	-	100	-	-	-
MRRラテックス	-18	0.2	-	-	-	-	100	-	-	-
ヘキサメグリシン酸ナ トリウム（分散剤）	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6
消泡剤KM-71	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
ケイソウ土（#900）	-	30	30	-	30	20	30	30	30	30
（#100）	-	13	-	30	-	-	-	-	-	-
水酸化アルミニウム （C-325）	-	30	30	30	-	30	30	30	30	30
（C-ALS）	-	15	-	-	30	-	-	-	-	-
炭酸カルシウム （D-90）	-	15	70	70	70	-	70	70	70	70
（エヌカル H1500）	-	1	-	-	-	70	-	-	-	-
ガラスパルーン （セルスターZ-27）	-	63	40	40	40	40	40	40	-	20
シリカパルーン （白セル#1300）	-	65	-	-	-	-	-	40	-	-
水	-	-	5	5	5	10	10	10	5	5
固形分濃度（%）	-	-	70	70	70	70	70	70	70	70

## 【0062】比較例1

表2に示す配合処方に従って、ポリアクリル酸エヌテルラテックスのガラス転移温度-30°Cに代えて、ガラス転移温度+50°Cのものを用いた以外は、実施例1と同様にして焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「比較絶縁組成物1」という）を製造した。

## 【0063】比較例2

表2に示す配合処方に従って、粉質充填剤（A）として、ケイソウ土（#900）100部、水酸化アルミニウム（C-325）100部、炭酸カルシウム（D-90）

炭）200部を用いた以外は、実施例1と同様にして焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「比較絶縁組成物2」という）を製造した。

## 【0064】比較例3

表2に示す配合処方に従って、中空状充填剤（B）として、ガラスパルーン（セルスターZ-27）を使用しない以外は、実施例1と同様にして焼付型耐チッピング塗料組成物（以下「比較絶縁組成物3」という）を製造した。

## 【0065】比較例4

表1に示す配合処方に従って、粉質充填剤(A)として、ケイソウ土( #900 ) 10部、水酸化アルミニウム( O-025 ) 10部、炭酸カルシウム( R重炭 ) 10部を用い、中空状充填剤(B)として、ガラスパルーン(セルスターZ-27) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、焼付型附着チッピング塗料組成物(以下「比較塗料組成物4」という)を製造した。

比較例5

Tg ℃	平均粒 子径 (μm)	比較例					
		1	2	3	4	5	
配合処方(%)							
ポリアクリル酸エチルラジックス(開発分類)	-90	0.25	-	100	100	100	100
"	+50	0.25	100	-	-	-	-
ヘキサメタリン酸ナトリウム(分散剤) KM-71(樹脂系)	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ケイソウ土( #900 )	-	30	80	100	30	10	-
水酸化アルミニウム (O-025)	-	60	30	100	30	10	-
炭酸カルシウム(重炭灰) (セスカロン#1500)	-	15	70	200	70	20	-
ガラスパルーン(セルスターZ-27)	-	1	-	-	-	100	-
水	-	-	5	80	5	5	5
立消分濃度(%)	-	-	70	80	70	70	70

【0067】試験例1(附着チッピング性の評価)  
以上のようにして得られた塗料組成物1～5の各々を、エアレススプレー装置により、ターンシート板(第一スマッシュ処理された鋼板)上に塗布した。次いで、直温で10分間乾燥した後、100℃で10分間、さらに130℃で20分間焼付焼成することにより、各塗料組成物を硬化させ、ターンシート板に厚さ100μmの接着膜および膜厚20μmの接着膜をそれぞれ形成した。各塗料組成物により形成された接着膜について、それを附着チッピング性の評価を行った。評価方法としては、まず内径20mmの増化ビニル製パイプを、被覆膜が形成されたターンシート板に対して50度の角度に伸びるように配置し、次いでM4ナットを、2mの高さから前記パイプ内を通して通す

表2に示す配合処方に従って、粉質充填剤(A)として、平均粒子径1μmの炭酸カルシウム100部を用いた以外は、実施例1と同様にして、焼付型附着チッピング塗料組成物(以下「比較塗料組成物5」という)を製造した。

【0068】

【表2】

的に接着膜に落下させ、ターンシート板の端地が露出した時点におけるM4ナットの破壊強度(kN)を測定することにより行った。結果を表3に示す。

【0069】試験例2(附着性の評価)

試験例1と同様にして各塗料組成物の塗布および焼付焼成を行い、ターンシート板上に膜厚1,000μmの接着膜を形成し、各接着膜について、剥離の発生状況を観察した。結果を表3に示す。

試験例3(比重の評価)

得られた塗料組成物1～6および比較塗料組成物1～5の各々を、JIS K5400 4, 5, 2項の比重カップ法に準じて測定した。結果を表3に示す。

【0069】

【表3】

塗料組成物種類	耐チッピング性 (ナットの脱離量(%)		接着性 (剥れの発生 状況) (1,000μm)	比率
	100μm	200μm		
塗料組成物1	4	20	認められない	0.76
塗料組成物2	3	18	*	0.74
塗料組成物3	5	20	*	0.75
塗料組成物4	4	25	*	0.59
塗料組成物5	5	18	*	0.71
塗料組成物6	5	18	*	0.76
塗料組成物7	4	18	*	0.84
塗料組成物8	6	25	*	0.56
比較塗料組成物1	2.5	15	苦しく発生	0.73
比較塗料組成物2	3	12	*	0.75
比較塗料組成物3	2	25	認められない	1.50
比較塗料組成物4	5	12	苦しく発生	0.46
比較塗料組成物5	4	21	*	0.78

【0070】表3の結果から明らかのように、塗料組成物1～8により形成された被覆膜は、その膜厚が100μm～200μmと薄い場合でも、柔軟な耐チッピング性を有するものである。また、その脱離が1,000μmと厚い場合でも、剥れの発生は認められない。さらに、形成された被覆膜は、いずれも平滑性に優れたものであり、比重も小さい。

【0071】これに対し、比較塗料組成物1により形成された被覆膜は、ポリアクリル酸エステルラテックスのガラス軸を温度が+50°Cと高いために、剥れ、クラックの発生が頭部に認められる。比較塗料組成物2により形成された被覆膜は、粉質充填剤(A)と中空充填剤(B)からなる充填剤の使用量が本発明の範囲外で、剥れの発生が頭部に認められ、かつ塗膜の密着性が低下し耐チッピング性が劣る。比較塗料組成物3により形成された被覆膜は、中空充填剤(B)を使用しなかった例であり、塗料の比重が大きく、硬化化が認められない。比較塗料組成物4により形成された被覆膜は、粉質充填剤(A)と中空充填剤(B)との使用割合が本発明の範囲外で、剥れが頭部に認められ、密着との密着性が低下し、耐チッピングがある。比較塗料組成物5によ

り形成された被覆膜は、粉質充填剤(A)の平均粒子径が本発明の範囲内で、剥れが頭部に認められる。

#### 【0072】

【発明の効果】本発明の接着型耐チッピング塗料組成物によれば、耐チッピング性の優れた被覆膜を形成することができる。また、形成された被覆膜は、その膜厚が薄い場合でも、充分な耐チッピング性を有するので、作業性を含めコストの面からも行きやすいものである。また、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合であっても、被覆膜には剥れが発生せず、平滑性の優れたものとなる。従って、耐チッピング性を一層向上させることも可能であり、さらに金属の接觸部分のように必然的に膜厚が厚くなる部分などにおいても適用可能であり、しかも塗料の比重が小さいため、従来の耐チッピング塗料組成物の約25～50%の重量節減が可能である。

【0073】本発明の接着型耐チッピング塗料組成物により形成される被覆膜は、金属あるいはプラスチックの表面をチッピングから有効に保護することができ、例えば自動車のガソリンタンクの表面や底板を保護するものとして用いることができ、かつ車両の軽量化に貢献である。

#### フロントページの抜け

(?)発明者 米川 実明  
東京都中央区銀座二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**